

## Removing inorganic salts from surfactive acids or salts - using ultrafiltration or reverse osmosis leaving the surfactant in the retentate

**Patent Number : DE4204700**

*International patents classification : B01D-061/00 B01D-061/02 B01D-061/14 B01D-071/02 B01D-071/16 B01D-071/32 B01D-071/40 B01D-071/68 B01F-017/00*

**• Abstract :**

DE4204700 A In the separation of inorganic salts from and aq. soln. of micelle-forming organic salts or acids, the soln. is subjected to ultrafiltration or reverse osmosis and the organic salts or acids are recovered from the retentate.

Pref. the soln. contains 1-80 wt. % of solids and esp. 20-40 wt. %. The micelle-forming salt or acid is a cationic, anionic, non-ionic or ampholytic surfactant with a Mw of at least 100 g/mol., pref. 150 g/mol..

The membrane has pores of dia. 0.0001-0.001, pref. 0.001-0.01 microns and the process is carried out at 5-80 bar, pref. 1-20 bar. It consists of cellulose acetate, a fluorocarbon polymer, polysulphone, polyether sulphone, polyacrylate or zirconium dioxide, aluminium oxide or carbon.

**ADVANTAGE -** A simple, effective method of separation is given. (Alert reprinted with amended abstract week 9508) (Dwg.0/0)  
EP-626881 B A release film-coated prepreg laminate is covered with a gas impermeable polyamide film. The space between the backing and the film is evacuated and the arrangement is subjected to raised temp. in an autoclave. The polyamide film is a copolyamide of 70-97 wt.% polyamide-6,6 units and of 3-30 wt.% of polyamide-6 units.

The copolyamide film is made by polycondensation of adipic acid, hexamethylene diamine and caprolactam, and pref. contains 8-15 wt.% of caprolactam. It may contain a copper complex as heat stabiliser, and be shaped into a film by extrusion, having a thickness of 25-300 microns. The prepreg may consist of an epoxy resin, bismaleimide resin, vinyl ester resin or unsatd. polyester. They contain 30-80 wt.% of continuous fibre which may be oriented in one or more directions. The laminate is covered on both sides with a release film which is separable from the hardened prod. (e.g. a Teflon (RTM) film), placed on a backing consisting of a metal sheet, covered with the polyamide film, evacuated and hardened in an autoclave.

EP-626881 A process for the removal of inorganic salts from aqueous solutions of organic salts, acids or nonionic surfactants capable of micelle formation, in which the aqueous solutions are subjected to ultrafiltration and the organic salts or acids or the nonionic surfactants are recovered from the retentate. ((Dwg.0/0))

US5484531 A Removal of inorganic salt from an aqueous mixture consisting essentially of the inorganic salt, and an organic composition capable of micelle formation, the mixture containing the organic composition at a concentration above the critical micelle concentration, the process comprising: subjecting the aqueous mixture to ultrafiltration in an ultrafiltration membrane having a molecular weight cutoff higher than the molecular weight of the organic composition, and recovering the organic composition with a retentate and the inorganic salt with a permeate. ((Dwg.0/0))

**• Publication data :**

**Patent Family :** DE4204700 A1 19930819 DW1993-34 B01D-061/14 3p \* AP: 1992DE-4204700 19920217  
**WO9315826** A1 19930819 DW1993-34 B01D-061/02 Ger 14p  
**AP: 1993WO-EP00298** 19930208 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-626881 A1 19941207 DW1995-02 B01D-061/02 Ger FD:  
 Based on WO9315826 AP: 1993EP-0903929 19930208; 1993WO-EP00298 19930208 DSR: BE DE ES FR GB IT NL JP07503894 W 19950427 DW1995-25 B01D-061/02 5p FD:  
 Based on WO9315826 AP: 1993JP-0513773 19930208; 1993WO-EP00298 19930208

**US5484531** A 19960116 DW1996-09 B01D-061/00 4p  
 FD: Based on WO9315826 AP: 1993WO-EP00298 19930208;  
 1994US-0290802 19941017 EP-626881 B1 19960327 DW1996-17 B01D-061/02 Eng 5p FD:  
 Based on WO9315826 AP: 1993EP-0903929 19930208; 1993WO-EP00298 19930208 DSR: BE DE ES FR GB IT NL DE59302062 G 19960502 DW1996-23 B01D-061/02 FD: Based on EP-626881; Based on WO9315826 AP: 1993DE-5002062 19930208; 1993EP-0903929 19930208; 1993WO-EP00298 19930208

ES2085147 T3 19960516 DW1996-27 B01D-061/02 FD: Based on EP-626881 AP: 1993EP-0903929 19930208

**Priority n° :** 1992DE-4204700 19920217

**Covered countries :** 18

**Publications count :** 8

**Cited patents :** DE3231299; FR2365609; GB2207618

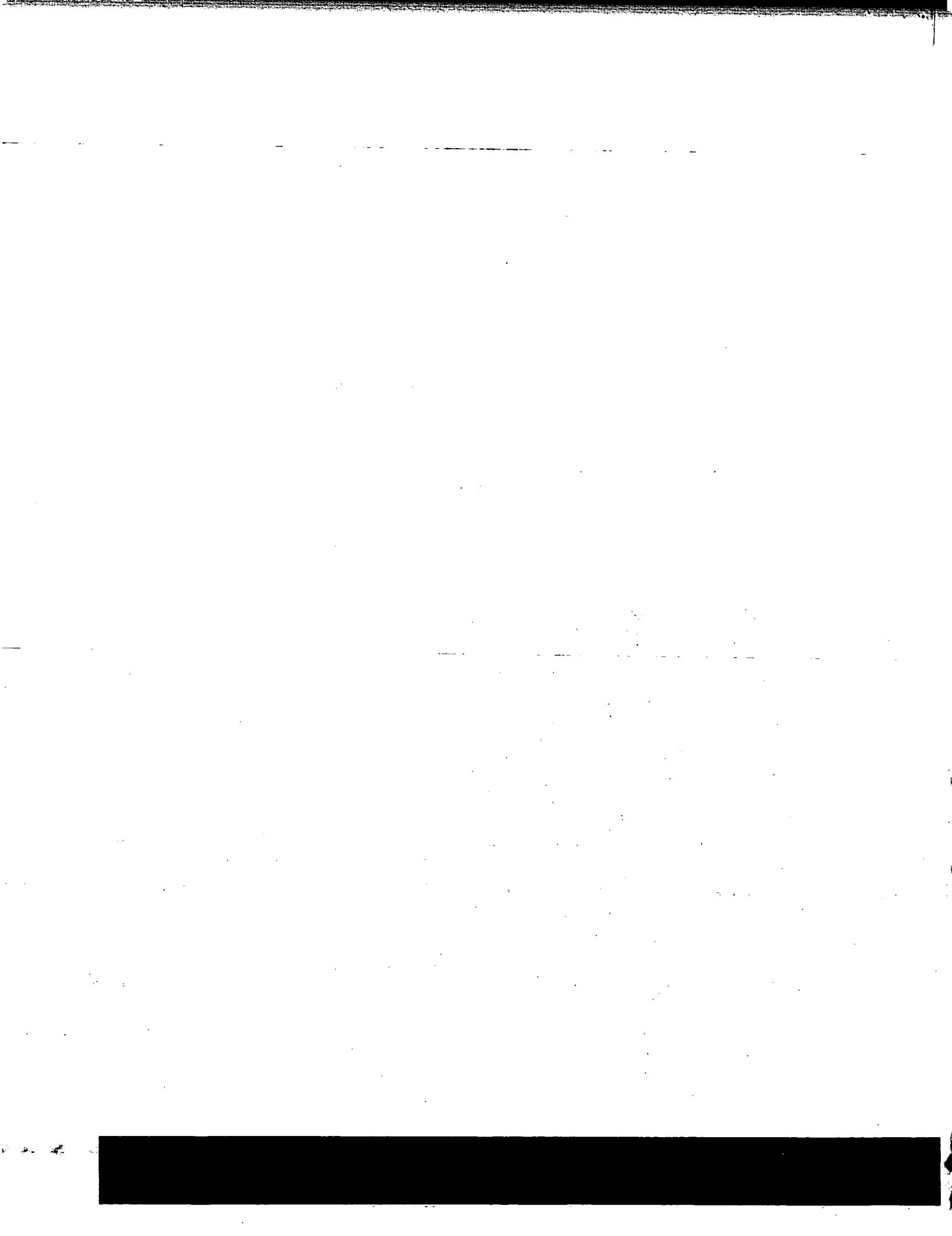
**• Patentee & Inventor(s) :**

**Patent assignee :** (HENK) HENKEL KGAA  
**Inventor(s) :** BEHLER A; BIERMANN M; JACOBS J; KUEHNE N

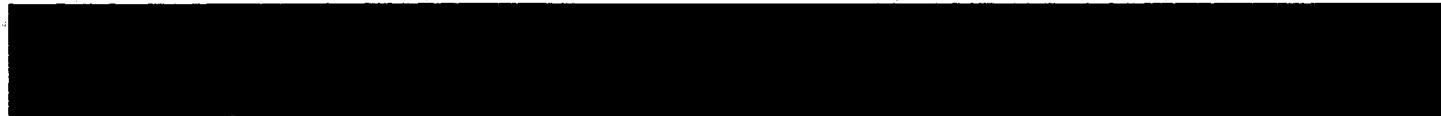
**• Accession codes :**  
**Accession N° :** 1993-265633 [34]  
**Sec. Acc. n° CPI :** C1993-118398

**• Derwent codes :**  
**Manual code :** CPI: A12-W11A D04-A01E  
 J01-C03  
**Derwent Classes :** A88 D25 J01

**• Update codes :**  
**Basic update code :** 1993-34  
**Equiv. update code :** 1993-34; 1995-02; 1995-25; 1996-09; 1996-17; 1996-23; 1996-27







(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 42 04 700 A 1

(21) Aktenzeichen: P 42 04 700.5  
(22) Anmeldetag: 17. 2. 92  
(43) Offenlegungstag: 19. 8. 93

A1416

(51) Int. Cl. 5:

B 01 D 61/14  
B 01 D 61/02  
B 01 D 71/16  
B 01 D 71/32  
B 01 D 71/68  
B 01 D 71/40  
B 01 D 71/02  
// B 01 F 17/12, 17/02,  
17/08, 17/10, 17/42,  
17/18, 17/32, 17/56,  
C11D 1/22, 1/14, 1/28,  
1/06, 1/62, 1/58, 1/88,  
1/72, 1/66

DE 42 04 700 A 1

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Kühne, Norbert, 5657 Haan, DE; Biermann, Manfred,  
Dr., 4330 Mülheim, DE; Jacobs, Jochen, Dr., 5600  
Wuppertal, DE; Behler, Ansgar, Dr., 4250 Bottrop, DE

(54) Verfahren zur Abtrennung anorganischer Salze

(57) Ein Verfahren zur Abtrennung anorganischer Salze aus  
wäßrigen Lösungen, von zur Micellbildung befähigten orga-  
nischen Salzen oder Säuren, sollte in seiner technischen  
Durchführbarkeit verbessert werden. Dies gelang dadurch,  
daß man die wäßrigen Lösungen einer Ultrafiltration oder  
reversen Osmose unterzieht und die anorganischen Salze  
oder Säuren aus dem Retentat gewinnt.

DE 42 04 700 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung anorganischer Salze aus wäßrigen Lösungen von zur Micellbildung befähigten organischen Salzen oder Säuren und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung salzärmer bzw. salzfreier Lösungen von anionischen, kationischen oder amphoteren Tensiden.

Bei der Herstellung anionischer, kationischer oder amphoteren Tenside s wie Nonionics können als Nebenprodukte anorganische Salze wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat oder dergleichen entstehen. Diese anorganischen Salze können bei einigen Spezialanwendungen stören, etwa dann, wenn jegliches korrosionsförderndes Potential der Tensidlösung strikt zu vermeiden ist, oder wenn Salze die Viskosität der Tensidlösung beeinflussen.

Die Abtrennung anorganischer Salze von organischen Säuren oder Salzen ist jedoch schwierig. Für Labor- und Technikumsmengen sind säulenchromatographische Verfahren denkbar oder es kann mit Hilfe organischer Lösungsmittel ausgefällt werden. Beide Verfahren sind sehr aufwendig und bringen nicht immer den gewünschten Erfolg.

Die Erfinder haben sich die Aufgabe gestellt, ein im technischen Maßstab durchführbares Verfahren zu schaffen, das es erlaubt, aus den Lösungen von zur Micellbildung befähigten organischen Salzen oder Säuren, anorganische Salze, aber auch andere nicht zur Micellbildung befähigte Verunreinigungen abzutrennen. Die Erfindung macht sich dabei die Erkenntnis zu Nutze, daß bei der Ultrafiltration wie auch bei der reversen Osmose von Lösungen, die anorganische Salze und organische Salze oder Säuren der genannten Art enthalten, die anorganischen Salze in das Permeat überreten, wohingegen die zur Micellbildung befähigten organischen Salze oder Säuren im Retentat verbleiben. Dies ist erstaunlich, da das Molgewicht der zur Micellbildung befähigten organischen Salze oder Säuren kleiner als das Ausschlußmolgewicht der entsprechenden Membranen ist, so daß der Fachmann davon ausgehen mußte, daß hier eine Trennung nicht zu erwarten ist.

Der überraschende Trenneffekt kann wissenschaftlich nicht erklärt werden. Es wird jedoch vermutet, daß Sekundärmembranenbildung und/oder Micellbildung hier mitverantwortlich sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Abtrennung anorganischer Salze aus wäßrigen Lösungen von zur Micellbildung befähigten organischen Salzen oder Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrigen Lösungen einer Ultrafiltration oder reversen Osmose unterzieht und die organischen Salze oder Säuren aus dem Retentat gewinnt.

In seiner breitesten Ausführungsform ist das erfundungsgemäße Verfahren auf Tensidlösungen anwendbar, in denen die Tensidkonzentration über der kritischen Micellkonzentration liegt, also auf Tensidlösungen mit einem Tensidfeststoffgehalt von mindestens 1, vorzugsweise mindestens 10 und insbesondere mindestens 20 Gew.-%. Die Obergrenze des Tensidfeststoffgehalts wird der Fachmann so wählen, daß keine viskositätsbedingten Störungen des Verfahrens eintreten. Sie kann bei 40 Gew.-%, 50 Gew.-% und in Einzelfällen bei 60 oder 80 Gew.-% liegen. Besonders bevorzugt ist es, Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 50 und insbesondere 20–40 Gew.-% zu behandeln.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich, Salze aus Tensidlösungen möglichst weitgehend zu entfernen.

nierten Restsalzgehalt einzustellen, der unter dem Salzgehalt des Ausgangsproduktes liegt. Solche Restsalzgehalte sind dann von Interesse, wenn bei der nachfolgenden Verwendung der Tensidlösungen eine Verdickung durch Elektrolyte vorgesehen ist und zur Rezeptursicherheit Produkte mit definiertem Restsalzgehalt gewünscht werden.

Das erfundungsgemäße Verfahren eignet sich für zur Micellbildung befähigte organische Salze oder Säuren, also Aniontenside, Kationtenside und/oder Amphotenside. Darüber hinaus kann es aber auch bei nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Bei den Aniontensiden sind hier in erster Linie Sulfonate und Sulfate zu nennen. Diese enthalten aus ihrer Herstellung meist Natriumsulfat als Beimischung, das unter ungünstigen Bedingungen in Form nadliger, wasserhaltiger Kristalle auskristallisieren kann. Zu nennen sind hier C<sub>9</sub>–C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie die Sulfonate, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Monooleinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonierung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Behandelt werden können auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>-Alkanen, beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

Geeignet für das erfundungsgemäße Verfahren sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Insbesondere kommen Ester von α-Sulfofettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8–20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nach folgender Neutralisation zu wasserlöslichen Monosalzen hergestellt worden sind, in Betracht. Wichtig sind hier die α-Sulfofettsäurealkylester, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester.

Weitere geeignete Aniontenside sind die durch Ester-spaltung der α-Sulfofettsäurealkylester erhältlichen α-Sulfofettsäuren bzw. ihre Di-Salze. Eingesetzt werden können natürlich auch beliebige Gemische von Estersulfonaten und den vorgenannten Di-Säuren oder Di-Salzen.

Eine weitere wichtige Klasse sind die Aniontenside vom Sulfattyp, insbesondere die Schwefelsäuremonoester aus primären-Alkoholen-natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Wichtig sind hier beispielsweise Fettalkoholsulfate, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder den C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, sowie die sekundären Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1–6 mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole der vorgenannten Art, können erfundungsgemäß behandelt werden. Ebenso können sulfatierte Fettsäuremonoglyceride eingesetzt werden. Weitere Aniontenside die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, sind Sulfobensteinsäurehalbester, Sulfobensteinsäurediester, Alkyetherphosphate, Alkylphenoletherphosphate, Alkylsilicationate, Kondensationsprodukte von Oxi- und Amino-alkansulfonsäuren und/oder Alkyldiphenylethersulfonate.

Eine weitere Klasse von anionischen Tensiden sind carboxymethylierte Oxethylate, d. h. die Umsetzungsprodukte von ethoxylierten Alkoholen mit Chloressigsäure. Genannt seien weiterhin auch die Derivate von Aminosäuren, d. h. Tenside von Sarcusittyp.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann weiterhin zur Reinigung kationischer Tenside eingesetzt werden. Die wichtigsten kationischen Tenside sind die quartären Stickstoffverbindungen und unter diesen die Tetraalkylammoniumsalze, die N,N-Dialkylimidazoline sowie die N-Alkylpyridiniumsalze.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann weiterhin eingesetzt werden zur Reinigung amphotärer Tenside, z. B. auf Betainetenside, die durch die Umsetzung von Trialkylaminen mit zumindest einem langkettigen Alkylrest und Chloressigsäure herstellbar sind. Weiterhin kann das Verfahren auch zur Reinigung der als Amphotensi-de gängigen Sulfoacetate verwendet werden.

Neben den genannten ionischen Tensiden können auch nichtionische Tenside nach dem erfundungsgemäßen Verfahren gereinigt werden. Übliche nichtionische Tenside sind die Umsetzungsprodukte langkettiger Alkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid. Eine weitere wichtige Klasse von nichtionischen Tensiden sind die Alkylpolyglycoside. Bei nichtionischen Tensiden liegt das Reinigungsproblem oftmals darin, daß anorganische Beimengungen, die bei der Herstellung als Katalysatoren dienen, entfernt werden müssen. Dabei kann es von Fall zu Fall nötig sein, diese Katalysatoren durch Zugabe von Säuren oder basischen Verbindungen zunächst in eine wasserlösliche Form zu bringen.

Nach dem erfundungsgemäßen Verfahren können schließlich auch Spezialtenside gereinigt werden. Solche Spezialtenside sind z. B. perfluorierte Tenside, die entweder als Anionentenside oder als nichtionische Tenside eingesetzt werden.

Die genannten Tenside haben im allgemeinen ein Molgewicht von mindestens 100 g/mol, insbesondere 150–500 g/mol.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens unterwirft man die Tensidlösungen, die in aller Regel wäßrige Lösungen darstellen, einer reversen Osmose mit Membranen von 0,0001 bis 0,001 µm bei einem Druck zwischen 5 bar und 80 bar.

Nach einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann man die wäßrigen Lösungen einer Ultrafiltration mit Membranen einer Porenweite zwischen 0,001 und 0,01 µm bei Drucken zwischen 1 bar und 20 bar unterziehen.

Das eingesetzte Membranmaterial ist für das erfundungsgemäße Verfahren wenig kritisch und kann daher vom Fachmann frei gewählt werden. So können Membranen aus Celluloseacetat, Fluorpolymeren, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polyacrylaten oder Zirkondioxid eingesetzt werden. Auch Membranen aus Aluminiumoxid oder Kohlenstoffmembran sind einsetzbar.

### Beispiel

10 kg ca. 30%ige wäßrige Lösung eines Amphotensi-des (Umsetzungsprodukt von Chloressigsäurenatriumsalz mit Kokosalkyldimethylamin) mit folgender Zusammensetzung

NaCl:	6,6 %
Glycolsäure:	1,93%
Na-Chloracetat:	0,37%
freies Amin:	0,17%
WAS (Waschaktive Substanzen):	29,8%

werden mit Wasser 1:1 verdünnt und in die Membrananalyse eingesetzt. Mittels einer Pumpe wird diese Lösung bei einem Druck von 10 bar über Polysulfonmembranen mit einem Cut-off von 5000 gefördert.

Durch Entnahme von Permeat (Anfangsleistung  $70 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) wird das Retentat bis auf 10 l Volumen eingedickt.

Anschließend beginnt eine Diafiltration, d. h. es wird unter Konstanthaltung des Retentatvolumens soviel Wasser zugeführt, wie Permeat entnommen wird.

Durch Messung der elektronischen Leitfähigkeit des Permeates wird der Bedarf der Diafiltration ermittelt, d. h. die Diafiltration wird beendet, wenn der gewünschte Salzgehalt erreicht ist.

Im Falle dieses Beispiels konnte nach Zuführung von 12 l Wasser die Diafiltration abgebrochen werden.

Jetzt kann zur Anhebung des WAS-Gehaltes durch ausschließliche Permeatentnahme die gewünschte Konzentration eingestellt werden.

Bei diesem Beispiel wurde auf eine Anhebung des WAS-Gehaltes verzichtet und ein Produkt folgender Zusammensetzung erhalten:

NaCl:	0,25%
Glycolsäure:	0,07%
Na-Chloracetat:	0,02%
freies Amin:	0,07%
WAS:	29,9%

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung anorganischer Salze aus wäßrigen Lösungen von zur Micellbildung befähigten organischen Salzen oder Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrigen Lösungen einer Ultrafiltration oder reversen Osmose unterzieht und die organischen Salze oder Säuren aus dem Retentat gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen auf einen Feststoffgehalt zwischen 1 und 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 und insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, eingestellt werden können.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Ultrafiltration oder der reversen Osmose so lange mit Wasser dialysiert, bis sich im Retentat der vorgewählte Restsalzgehalt eingestellt hat.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als zur Micellbildung befähigte organische Salze oder Säuren, Anionentenside, Kationentenside, nichtionische Tenside und/oder Amphotensi-de einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Anionentenside, Kationentenside, nichtionische Tenside oder Amphotensi-de eines Molekulargewichts von mindestens 100 g/mol, vorzugsweise 150 bis 500 g/mol, einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen

~~80 bar unterzieht~~

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrigen 5  
Lösungen einer Ultrafiltration mit Membranen ei-  
ner Porenweite zwischen 0,001 und 0,01 µm bei  
Drücken zwischen 1 und 20 bar unterzieht.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß man Membranen aus 10  
Celluloseacetat-, Fluorpolymeren, Polysulfonen,  
Polyethersulfonen, Polyacrylate oder aus Zirkon-  
dioxid, Aluminiumoxid oder Kohlenstoff einsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65